

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

09/937998

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 15 MAY 2000

WIPO PCT

Bescheinigung

Die Bayer AG in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Hydroxylgruppenhaltige Lösungskautschuke"

am 01. April 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 08 L 9-06 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 01. Februar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Zitzenzier

Aktenzeichen: 199 14 848.1

A 9161
 06.90
 11/98

(EDV-L)

Hydroxylgruppenhaltige Lösungskautschuke

Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend in Lösung polymerisierte Kautschuke mit einem Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen von 0,1 bis 5 Gew.-%, die nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt sind, sowie deren Mischungen mit Füllstoffen, gegebenenfalls weiteren Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln und daraus hergestellte Vulkanisate. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von hochverstärkten, abriebbeständigen Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen, die eine besonders hohe Naßrutschfestigkeit aufweisen.

Doppelbindungshaltige anionisch polymerisierte Lösungskautschuke, wie Lösungs-Polybutadien und Lösungs-Styrol/Butadien-Kautschuke besitzen gegenüber entsprechenden Emulsionskautschuken Vorteile bei der Herstellung rollwiderstandssamer Reifenlaufflächen. Die Vorteile liegen u.a. in der Steuerbarkeit des Vinylgehalts und der damit verbundenen Glastemperatur und der Molekülverzweigung. Hieraus ergeben sich in der praktischen Anwendung besondere Vorteile in der Relation von Naßrutschfestigkeit und Rollwiderstand des Reifens. So beschreibt US-PS 5 227 425 die Herstellung von Reifenlaufflächen aus einem Lösungs-SBR-Kautschuk und Kieselsäure. Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften sind zahlreiche Methoden zur Endgruppen-Modifizierung entwickelt worden, wie z.B. in EP-A 334 042 beschrieben, mit Dimethylaminopropyl-acrylamid oder, wie in EP-A 447 066 beschrieben, mit Silylthern. Durch das hohe Molekulargewicht der Kautschuke ist der Gewichtsanteil der Endgruppe jedoch gering und kann daher die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschukmolekül nur wenig beeinflussen. Es war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung Lösungs-SBR-Kautschuke mit einem deutlich höheren Gehalt an wirkungsvollen Gruppen zur Füllstoffwechselwirkung herzustellen.

Hydroxylgruppenhaltige Lösungs-Polybutadien-Kautschuke werden auch in DE-OS 2 653 144 beschrieben. Diese Kautschuke eignen sich jedoch wegen ihrer zu geringen Festigkeit nicht als Hauptkomponente in Reifenlaufflächen.

5 Ein Verfahren zur Hydroxylierung von Kautschuken beschreibt EP-A 464 478, wobei sich die hydroxylierten Kaustchuke strukturell von denen der vorliegenden Erfindung unterscheiden. Insbesondere befinden sich die sekundären Hydroxylgruppen der EP-A 464 478 in einer ungünstigeren Postion im Polymer und sind damit weit weniger effektiv als die Hydroxylgruppen der vorliegenden Erfindung, welche sich nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt befinden.

10 Hydroxylgruppenhaltige Emulsions- und Lösungskautschuke beschreibt auch EP-806 452 A1, wobei die hier beschriebenen Hydroxylgehalte für Lösungskautschuke verfahrensbedingt in einem deutlich niedrigeren Bereich (0,009 bis 15 0,061 %) liegen. Die vorliegende Patentanmeldung zeigt, daß diese Gehalte keinen signifikanten Einfluß auf die Naßrutschfestigkeit haben und daß es besonders auf die Stellung der Hydroxylgruppen ankommt.

20 Die älteren Anmeldungen DE-198 32 459.6 und DE-198 32 458.8 beschreiben hydroxylgruppenhaltige Lösungskautschuke. Sie beschreiben jedoch nicht sekundäre Hydroxylgruppen und auch nicht, daß sich die Hydroxylgruppen nicht mehr als 4 C-Atome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt befinden.

25 Es wurde jetzt gefunden, daß sich aus hydroxylgruppenhaltigen Lösungs-Vinylaromat/Diolefin-Kautschuken mit einem Gehalt an 0,1 bis 5 Gew.-% gebundenen sekundären Hydroxylgruppen, die sich nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt befinden und einem 1.2-Vinylgehalt von 5 bis 60 Gew.-% Kautschukmischungen und Kautschukvulkanisate mit überraschend verbesserten 30 dynamischen Dämpfungseigenschaften im naßrutschfestigkeitsrelevanten Temperaturbereich (0 bis 20°C) und im rollwiderstandsrelevanten Temperaturbereich (60 bis

80°C) und sowie verbessertem Abriebverhalten herstellen lassen. Weitere überraschende Vorteile wurden erhalten, wenn die Herstellung der Kautschukmischung nicht wie üblich im Kneter sondern durch Mischen einer Lösung von hydroxylgruppenhaltigem Kautschuk und oxidischem oder silikatischen Füllstoff in organischen Lösungsmittel erfolgte und anschließend das Lösungsmittel mit Wasserdampf entfernt wurde, da dann der Füllstoff vollständig mit dem Kautschuk ausgefällt wird und nicht, wie beim Einsatz von unmodifiziertem Kautschuk, im Abwasser verbleibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Kautschukmischungen enthaltend einen oder mehrere hydroxylgruppenhaltige, in Lösung polymerisierte Kautschuke aufgebaut aus Diolefinen und vinylaromatischen Monomeren, enthaltend im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% gebundene sekundäre Hydroxylgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß sich die sekundären Hydroxylgruppen nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt befinden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung besagter Kautschukmischungen zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, insbesondere kieselsäuregefüllten Reifenlaufflächen mit besonders hoher Abriebbeständigkeit, besonders hoher Naßrutschfestigkeit und geringem Rollwiderstand.

Die in Lösung polymerisierten Vinylaromat/Diolefin-Kautschuke besitzen vorteilhaft mittlere Molgewichte (Zahlenmittel) von 50.000 bis 2.000.000 und Glastemperaturen von -50° bis +20°C.

Geeignete vinylaromatische Monomere sind Styrol, o-, m- und p- Methylstyrol, p- tert.-Butylstyrol, α -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Divinylbenzol, Trivinylbenzol und Divinylnaphthalin. Besonders bevorzugt wird Styrol.

Geeignete Diolefine sind sämtliche dem Fachmann bekannte Diolefine insbesondere sind 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1-Phenyl-1,3-butadien und 1,3-Hexadien. Besonders bevorzugt werden 1,3-Butadien und Isopren.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschuke für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen erfolgt bevorzugt durch anionische Lösungspolymerisation, d.h. mittels eines Katalysators auf Alkalimetallbasis, z.B. n-Butyllithium, in einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel. Zusätzlich können die bekannten randomizer und Kontrollagentien für die Mikrostruktur des Polymers verwendet werden.
- Derartige anionische Lösungspolymerisationen sind bekannt und z.B. in I. Franta Elastomers and Rubber Compounding Materials; Elsevier 1989, Seite 73-74, 92-94 und in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, Band E 20, Seiten 114 bis 134 beschrieben. Die Hydroxylgruppen werden in einer nachgeschalteten Reaktion am fertigen Polymer eingeführt. Methoden zur Einführung von Hydroxylgruppen sind z.B. die Addition von hydroxylgruppenhaltigen Mercaptanen, Anlagerung von Formaldehyd, Umsetzung mit Kohlenmonoxid und anschließende Hydrierung, Hydroborierung der Vinylgruppen des L-SBR's und anschließende oxidative Hydrolyse der Boranverbindung.
- Beispiele für geeignete Alkalimetall-Polymerisationskatalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsiummetall und deren Kohlenwasserstoffverbindungen sowie Komplexverbindungen mit polaren organischen Verbindungen.
- Besonders bevorzugt werden Lithium- und Natrium-Kohlenwasseroxyverbindungen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ethyllithium, n-Propyllithium, i-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, tert.-Octyllithium, n-Decyllithium, Phenyllithium, 2-Naphthyllithium, 2-Butylphenyllithium, Cyclohexyllithium, 4-Cyclopentyllithium, 1,4-Dilithiobuten-2, Natriumnaphthalin, Natriumbiphenyl, Kalium-Tetrahydrofuran-Komplex, Kalium-Diethoxiethan-Komplex, Natrium-Tetramethylethylendiamin-Komplex. Die Katalysatoren können alleine und im Gemisch eingesetzt werden.
- Bevorzugte Katalysatormengen liegen zwischen 0,2 und 15 mMol / 100 g Polymer.

Die anionische Lösungspolymerisation wird in einem Kohlenwasserstoff oder in einem anderen Lösungsmittel, welches den Katalysator nicht nachteilig beeinflußt, durchgeführt, beispielsweise Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, oder 1,4-Dioxan. Als Lösungsmittel geeignete Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise aliphatische, 5 cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Lösungsmittel sind Propan, Butan, Pentan, Hexan, Cylohexan, Propen, Buten, 1-Penten, 2-Penten, 1-Hexene, 2-Hexen, Benzol, Toluol, Xylol. Die Lösungsmittel können alleine oder als Gemisch eingesetzt werden.

- 10 Die Einführung der Hydroxylgruppen erfolgt bevorzugt durch die Anlagerung von Hydroxylmercantanen der allgemeinen Formel (1), hydroxylgruppenhaltigen Mercaptocarbonsäureestern der allgemeinen Formel (2) und/oder Hydroxylmercantanen (3). Die Reaktion wird bevorzugt in Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalstartern durchgeführt.

15



20

worin

R^1 für eine C₁-C₃-Alkylgruppe steht, die gegebenenfalls weitere Hydroxylgruppen tragen kann

25

R^2 für Wasserstoff, oder eine C₁-C₆-Alkylgruppe und

R^3 für eine lineare, verzweigte oder cyclische C₂-C₃₆-Alkylgruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 6 weiteren Hydroxylgruppen substituiert sein kann

oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

OH für eine sekundäre Hydroxylgruppe steht,

5

n, m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 7 steht,

p eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 2 bedeutet,

10

q eine ganze Zahl im Bereich von 3 bis 4 bedeutet.

15

Bevorzugte Hydroxylmercaptane sind 1-Mercapto-2-propanol, 1-Mercapto-2-butanol, 1-Mercapto-3-butanol, 1-Mercapto-2-pentanol, 1-Mercapto-2-hydroxi-cyclohexan. Besonders bevorzugt werden 1-Mercapto-2-propanol, 1-Mercapto-2-butanol und 1-Mercapto-2-hydroxi-cyclohexan.

20

Bevorzugte hydroxylgruppenhaltige Mercaptocarbonsäureester sind Ester der Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure und Mercaptobuttersäure mit 1.2-Propylen-glykol, 1.2- und 1.3-Butylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetra-propylenglykol. Besonders bevorzugt werden die entsprechenden Ester der 3-Mercaptopropionsäure.

25

Geeignete Radikalstarter zur Anlagerung der Hydroxylmercaptane an die Lösungs-kautschuke sind z.B. Azoinitiatoren, wie Azobisisobuttersäurenitril, Azobiscyclo-hexannitril und Peroxide, wie Dilauroylperoxid, Benzpinakole und Benzpinakol-silylether oder Photoinitiatoren in Gegenwart von sichtbarem oder UV-Licht. Beson-ders bevorzugt werden Diacylperoxide, insbesondere Di-(3,3,5-trimethyl-hexanoyl)peroxid, Didecanoylperoxid und Dilauroylperoxid.

30

Bevorzugte Mengen an Radikalstartern liegen im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% be-zogen auf Hydroxylmercaptan.

Die Mooney-Viskosität ML 1+4 der Copolymeren liegt im Bereich von 10 bis 200, vorzugsweise 30 bis 150, gemessen bei 100°C.

5 Der Gehalt an einpolymerisierten 1.2-Butadien-Einheiten („Vinylgehalt“) liegt im Bereich von 5 und 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%.

Der Gehalt an einpolymerisiertem Vinylaromat liegt im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%.

10 Der Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen liegt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt somit eine zielgerichtete Einführung von Hydroxylgruppen abhängig von der gewünschten Entfernung zum Seitenkettenende.

20 Der Gehalt an Hydroxylgruppen kann nach bekannten Methoden ermittelt werden, also z.B. durch Spektroskopie, Tritrimetrie, Elementaranalyse oder durch die Bestimmung der sogenannten Hydroxylzahl (OH-Zahl), also durch Umsatz mit Reagentien, die in Berührung mit OH-Gruppen titrierbare Säuren abspalten. Siehe hierzu DIN 53 240.

25 Die in Lösung polymerisierten hydroxylgruppenhaltigen Kautschuke können alleine, im Verschnitt mit aromatischen oder aliphatischen Ölen oder im Gemisch mit anderen Kautschuken verwendet werden. Für die Herstellung von Kautschukvulkanisaten eignen sich als zusätzliche Kautschuke neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Gentner Verlag, Stuttgart 1980 und I. Franta, Elastomers and

Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989 beschrieben. Sie umfassen u.a.

- | | | |
|----|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | BR - | Polybutadien |
| 5 | ABR - | Butadien/Acrylsäure-C ₁ -C ₄ -alkylester-Copolymere |
| | CR | Polychloropren |
| | IR - | Polyisopren |
| | SBR - | Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60,
vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% |
| 10 | IIR - | Isobutylen/Isopren-Copolymerisate |
| | NBR - | Butadien/Acrylnitril-Copolmere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60,
vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% |
| | HNBR - | teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk |
| | EPDM - | Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate |

- 15 sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen sind insbesondere Naturkautschuk, Emulsions-SBR sowie Lösungs-SBR-Kautschuke mit einer Glastemperatur oberhalb von -50°C, die gegebenenfalls mit Silylethern oder anderen funktionellen Gruppen, modifiziert sein können, wie z.B. in der EP-A-447 066 beschrieben, Polybutadienkautschuk mit hohem 1.4-cis-Gehalt (>90 %), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd gergestellt wird, sowie Polybutadienkautschuk mit mit einem Vinylgehalt von 0 bis 75 % sowie deren Mischungen von Interesse.

- 25 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten 5 bis 500 Gew.-Teile eines aktiven oder inaktiven Füllstoffs, wie z.B.

- hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen 30 Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400 m²/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können

gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-oxiden vorliegen,

- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm,
5
 - natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kiesel säure,
10
 - Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln,
15
 - Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid,
20
 - Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat,
- Metallhydroxide, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid,
- Ruße. Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m²/g, wie z.B. SAF-, ISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruhe.
25
 - Kautschukgele, insbesondere solche auf Basis Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymere, Butadien/Acrylnitril-Copolymere und Polychloropren.
- Besonders bevorzugt werden hochdisperse Kieselsäuren und Ruße. Die oxidischen und silikatischen Füllstoffe können mit den bekannten Füllstoffaktivatoren, insbesondere schwefelhaltigen Silylthern und/oder bekannten Hydrophobierungsmitteln aktiviert un/oder hydrophobiert sein.
- 30

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Kautschukmischungen als Füllstoffe ein Gemisch aus hellen Füllstoffen, wie hochdispersen Kieselsäuren, und Rußen, wobei das Mischungsverhältnis von hellen Füllstoffen zu Rußen bei 0,05 bis 5 20, bevorzugt 0,1 bis 10 liegt.

Die Füllstoffe werden bevorzugt als Feststoffe oder als Aufschlämmung in Wasser oder einem Lösungsmittel zur Lösung des/der hydroxylgruppenhaltigen, in Lösung polymerisierten Kautschuke hinzugegeben. Die Kautschuklösung kann vorher hergestellt werden, bevorzugt wird aber die aus der Polymerisation stammende Lösung 10 direkt eingesetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel thermisch oder bevorzugt mit Hilfe von Dampf entfernt. Die Bedingungen dieses Stripp-Prozesses lassen sich leicht durch Vorversuche ermitteln.

15 Weiterhin bevorzugt werden die Füllstoffe zum festen hydroxylgruppenhaltigen Kautschuk oder einem Gemisch aus Kautschuken hinzugegeben und auf bekannte Weise, z.B. mit einem Kneter, eingemischt.

20 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten gegebenenfalls weiterhin Vernetzer. Als Vernetzer können Schwefel oder Peroxide eingesetzt werden, wobei Schwefel besonders bevorzugt wird. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsprodukte enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, 25 Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metallocide sowie Aktivatoren wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Trimethylolpropan etc. die der Gummi-industrie bekannt sind.

30 In den bevorzugten Kautschukmischungen mit hochaktiven gefällten Kieselsäuren ist die Verwendung von zusätzlichen Füllstoffaktivatoren besonders vorteilhaft. Bevorzugte Füllstoffaktivatoren sind schwefelhaltige Silylether, insbesondere Bis-(tri-

alkoxisilyl-alkyl)-polysulfide, wie in DE 2 141 159 und DE-AS 2 255 577 beschrieben, oligomere und/oder polymere schwefelhaltige Silylether der DE-OS 4 435 311 und EP-A 670 347, Mercapatoalkyltrialkoxsilane, insbesondere Mercaptopropyltriethoxsilan und Thiocyanatoalkylsilylether, wie z.B. in DE-OS 5 19 544 469 beschrieben.

Die Kautschukhilfsmittel (siehe auch J. Franta in Elastomers and Rubber Compoundierung Materials, Elsevier, 1989) werden in üblichen Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen 10 sind z.B. Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich hervorragend zur Herstellung von Formkörpern aller Art.

15 Nichtlimitierende Beispiele dieser Formkörper sind O-Ringe, Profile, Dichtungen, Membranen, Reifen, Reifenlaufflächen, Dämpfelemente und Schläuche.

Besonders bevorzugt werden Reifen und Reifenlaufflächen.

Beispiel 1

Eine Lösung von 500 g Lösungs-SBR-Kautschuk Buna® VSL 5025-0 (Bayer AG, Gehalt an gebundenem Styrol 25 Gew.-%, Gehalt an 1,2-gebundenem Butadien 50 5 Gew.-%) in 4 l Cyclohexan wird bei 70°C mit 25 g 1-Mercapto-2-propanol und 2 g Azobiscyclohexannitril versetzt. Anschließend rührte man 16 Stunden bei 80°C nach. Dann setzte man 2,5 g Antioxidant Vulkanox® BKF (Bayer AG) hinzu und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man einen farblosen Kautschuk mit der Glastemperatur (DSC) -6°C 10 und OH-Gehalt 0,9 Gew.-%.

Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei folgende Mengen zum Einsatz kamen:
15 500 g Buna® VSL 5025-0 (BayerAG)
4 l Cyclohexan
12,5 g 1-Mercapto-2-propanol
1 g Dilauroylperoxid (als Ersatz für Azobiscyclohexannitril) (Interox LP, Peroxid Chemie, D)
20 Reaktionstemperatur: 3 Stunden bei 80°C. Anschließend wurden 2,5 g Alterungsschutzmittel Vulkanox® 4020 (Bayer AG) zugegeben. Man erhielt einen farblosen Kautschuk mit einer Glastemperatur von -13°C und einem OH-Gehalt von 0,45 Gew.-%.

Vergleichsbeispiele

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei folgende Mengen zum Einsatz kamen:

Vergleichs- beispiel	Lösungs- SBR B. VSL 5025-0	Hydroxyl- mercaptan	Radikalstarter und Reaktionsdauer	Glas- tempera- tur	OH-Gehalt im End- produkt
1	500 g	1,6 g 1-Mercapto-2- ethanol	0,2 g Azobiscyclohexan- nitril 16 Stunden / 80°C	-18°C	0,07 Gew.-%
2 (gemäß EP 464.478)	500 g	73,5 g 1-Mercapto-2- hydroxy- dodecan	1 g Dilauroylperoxid 3 Stunden / 80°C	-27°C	1,0 Gew.-%

5

Beispiel 3

10

Die folgenden Kautschukmischungen wurden (bis auf Schwefel und Beschleuniger) bei 140°-150°C in einem 1,5 l Kneter hergestellt. Mischdauer im Kneter: 5 Minuten. Schwefel und Beschleuniger wurden anschließend bei ca. 50°-70°C auf einer Walze zugemischt.

Bestandteile	Vergleichs-beispiel 3.A	Vergleichs-beispiel 3.B	Vergleichs-beispiel 3.C	erfindungsgem. Beispiel 3.1
Lösungs-SBR-Kautschuk Buna® VSL 5025-0 (Bayer AG)	70	0	0	0
Kautschuk gem. Bsp. 1	0	0	0	70
Kautschuk gemäß Vergleichsbeispiel 1 (EP 806 452)	0	0	70	0
Kautschuk gemäß Vergleichsbeispiel 2 (EP 464 478)	0	70	0	0
BR-Kautschuk Buna® CB 25 (Bayer AG)	30	30	30	30
Kieselsäure Vulkasil® S (Bayer AG)	70	70	70	70
aromat. Mineralöl Enerthene 1849-1 (BP)	37,5	37,5	37,5	37,5
Silan Si 69 (Degussa)	6	6	6	6
Ruß N 121 (Degussa)	10	10	10	10
Zinkoxid RS® (Bayer)	2,5	2,5	2,5	2,5
Stearinsäure Vulkanox® 4020 (Bayer)	1	1	1	1
Schwefel Mahlschwefel 90/95 Chancel (Kali Chemie, D)	1,5	1,5	1,5	1,5
Vulkacit® CZ	1,8	1,8	1,8	1,8
Vulkacit® D	2	2	2	2

Die Kautschukmischungen wurden anschließend 20 Minuten bei 170°C vulkanisiert.

Die Vulkanisate hatten folgende Eigenschaften:

Vulkanisat- Eigenschaft	Vergleichs- beispiel 3.A	Vergleichs- beispiel 3.B	Vergleichs- beispiel 3.C	erfindungsgem. Beispiel 3.1
Zugfestigkeit (Mpa) ⁽¹⁾	14,6	16,3	14,6	12,6
Bruchdehnung (%) ⁽¹⁾	390	380	380	275
Spannungswert bei 100 % Dehnung (Mpa) ⁽¹⁾	3	3	2,9	3,7
Shore A-Härte (23°C) ⁽²⁾	73	69	72	73
Shore A-Härte (70°C) ⁽²⁾	69	65	69	69
Rückprallelastizität bei 23°C (%) ⁽³⁾	28	28	28	22
Rückprallelastizität bei 70°C (%) ⁽³⁾	47	49	49	49
Differenz zwischen den Rückprallelastizitäten bei 23° und 70°C	19	21	21	27
Abrieb DIN 53.516 (ccm)	104	83	98	75

(1) bestimmt mittels Zugversuch nach DIN 52 504 mit Normstab 2

(2) bestimmt nach DIN 53 505

5 (3) bestimmt nach DIN 53 512

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Kautschuks mit speziellem Gehalt und Anordnung der Hydroxylgruppen gegenüber dem unmodifizierten Kautschuk (Vergleich 3.A), den Kautschuken mit dem gleichen Hydroxylgruppengehalt (1 Gew.-%, Vergleich 3.B) und mit zu geringem Hydroxylgruppengehalt (0,07 Gew.-%, Vergleich 3.C) verbessert wurden; es wurde eine deutlich niedrigere Rückprallelastizität bei Raumtemperatur gemessen, die erfahrungsgemäß mit einer deutlichen Verbesserung der Naßrutschfestigkeit einhergeht. Die Differenz zwischen den Rückprallelastizitäten bei Raumtemperatur und 70°C ist bei den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen erheblich größer, so daß auch die Relation von Naßrutschfestigkeit und Rollwiderstand im Reifen deutlich günstiger ist.

Patentansprüche

1. Kautschukmischungen enthaltend einen oder mehrere hydroxylgruppenhaltige, in Lösung polymerisierte Kautschuke aufgebaut aus Diolefinen und vinylaromatischen Monomeren enthaltend im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% gebundene sekundäre Hydroxylgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß sich die sekundären Hydroxylgruppen nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt befinden.
- 10 2. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die hydroxylgruppenhaltigen in Lösung polymerisierten Kautschuke einen Gehalt an einpolymerisiertem Vinylaromat im Bereich von 5 bis 40 Gew.-% und einen 1,2-Vinylgehalt im Bereich von 5 bis 60 Gew.-% haben.
- 15 3. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als vinylaromatisches Monomer Styrol einsetzt.
4. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Diolefine 1,3-Butadien und/oder Isopren einsetzt.
- 20 5. Verwendung der Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern aller Art, insbesondere zur Herstellung von Reifenlaufflächen.

Hydroxylgruppenhaltige Lösungskautschuke

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend in Lösung polymerisierte Kautschuke mit einem Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen von 0,1 bis 5 Gew.-%, die nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt sind, sowie deren Mischungen mit Füllstoffen, gegebenenfalls weiteren Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln und daraus hergestellte Vulkanisate. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von hochverstärkten, abriebbeständigen Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen, die eine besonders hohe Naßrutschfestigkeit aufweisen.

✓ 22